

DERWENT-ACC-NO: 1986-140828

DERWENT-WEEK: 198622

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photo-curable sealing resin compsn. -  
comprising  
butadiene polymer, epoxy cpd. and  
photosensitive aromatic  
onium salts

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SODA CO[NIPS]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0198279 (September 21, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 61076521 A</u>	April 19, 1986	N/A
013 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 61076521A	N/A	1984JP-0198279
September 21, 1984		

INT-CL (IPC): C08G059/20, G02F001/13

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61076521A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. comprises (a) butadiene homopolymer or copolymer having epoxy  
gps. of more than 1.5 (average number), (b) epoxy resin selected from  
alicyclic  
epoxy resin, bisphenol-A epoxy resin, bisphenol-F epoxy resin,  
novolak type  
epoxy resin and hydrogenated bisphenol-A epoxy resin, (c) photo  
sensitive  
aromatic onium salt and (d) sensitiser.

Onium salt (c) includes e.g. tetra-fluoroboric acid  
triphenyl-phenacylphosphonium, hexa-fluoroantimonious acid  
triphenylsulphonium  
or tetra-fluoroboric acid diphenyliodonium. The sensitiser (d)

includes e.g.  
naphthalene, quinoline, acrydine, phenothiazine or deriv.. The  
content of the  
cpd. (c) and (d) is respectively 0.1-5 pts. wt. and 0.001-0.5 pt.  
wt. based  
on 100 pts. wt. of amt. of cpd. (a) and (b).

USE/ADVANTAGE - Compsn. has good adhesion and sealing properties.  
The compsn.  
is used to form liq. crystal cell (i.e. glass plate or transparent  
plastic  
sheet is adhered to another glass plate or transparent plastic sheet  
using  
compsn.. Liq. crystal is injected into space formed between two  
glass plates  
or plastic sheets). Deleting change of liq. crystal in cell can be  
prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: PHOTO CURE SEAL RESIN COMPOSITION COMPRISE BUTADIENE  
POLYMER EPOXY

COMPOUND PHOTSENSITISER AROMATIC ONIUM SALT

DERWENT-CLASS: A12 A21 E19 G04 P81

CPI-CODES: A05-A01E; A07-A04A; A08-C01; A08-D01; A12-L03B; E05-G02;  
E05-T;

E06-D02; E06-D11; E06-F04; E10-A01; E10-J02B4; E31-M;

E31-Q02;

G04-B02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B515 B720 B744 B814 B831 G010 G019 G100 M1 M121  
M129 M144 M280 M311 M321 M342 M349 M361 M391 M411  
M510 M520 M533 M540 M640 M772 M782 M903 Q130 Q337  
Q344 R043

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C053 C100 C116 G010 G019 G100 K0 L7 L730 M1  
M121 M129 M142 M144 M280 M320 M414 M510 M520 M532  
M533 M540 M640 M772 M782 M903 Q130 Q337 Q344 R043

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A351 A940 A980 B205 B720 B752 B809 B831 C009 C100  
C720 C800 C801 C803 C804 C805 C806 C807 M411 M640

M772 M782 M903 Q130 Q337 Q344 R043

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

G000 G221 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M610

M782 M903 M910 Q130 Q337 Q343 R043

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code

D000 D621 M280 M320 M412 M511 M520 M530 M540 M782

M903 M910 Q130 Q337 Q343 R043

Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code

D000 E111 M280 M320 M412 M511 M520 M530 M540 M782

M903 M910 Q130 Q337 Q343 R043

Chemical Indexing M3 \*07\*

Fragmentation Code

D000 E800 M280 M320 M412 M511 M520 M530 M540 M782

M903 M910 Q130 Q337 Q343 R043

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0578U; 0579U ; 0595U ; 1185U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0037 0204 0211 0218 0159 0171 0226 0231 1093 1094

1282 3183

3184 1335 1373 3083 1601 1615 2002 2015 2016 2020 2285 2300 2301 2488

2522 2595

3252 2682 2686 2726 3267 3312

Multipunch Codes: 014 02& 032 034 04- 040 075 08& 117 122 140 15- 169

174 18-

199 20- 204 220 221 222 226 228 231 240 336 341 353 400 42- 443 446

473 477 48-

502 51- 516 523 54& 546 57& 59& 597 600 609 649 688 720 722

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-060268

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-104021

PAT-NO: JP361076521A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61076521 A

TITLE: PHOTO-SETTING RESIN COMPOSITION FOR SEALING

PUBN-DATE: April 19, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMASE, YUKIO

TAKAHASHI, EIJI

TSUDA, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SODA CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59198279

APPL-DATE: September 21, 1984

INT-CL (IPC): C08G059/20, C08G059/68 , G02F001/133

US-CL-CURRENT: 522/25, 522/31

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled composition having excellent adhesivity, sealability, etc., by compounding a resin having a butadiene (co)polymer as a main skeleton and having epoxy group at the molecular terminal and/or side chain, an epoxy resin, a photo-sensitive aromatic onium salt, and a sensitizer.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by compounding (A) 10~70pts.(wt.) of a resin having butadiene (co)polymer as the main skeleton and having  $\geq 1.5$  epoxy groups at the molecular terminal and/or side chain on an average, (B) 90~30pts. of alicyclic, bisphenol A type and F

type,  
novolac- type, and/or hydrogenated bisphenol A type epoxy resins, (C)  
a  
photo-sensitive aromatic onium salt and (D) a sensitizer selected  
from  
polynuclear aromatic compound, polynuclear heterocyclic compound and  
their  
derivatives, having ultraviolet or visible light absorption at  
320~500nm .  
(e.g. naphthalene, quinoline, etc.): The amounts of the components C  
and D are  
0.1~5pts. and 0.001~0.5pts. per 100pts. of A+B.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-76521

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑮ 公開 昭和61年(1986)4月19日  
 C 08 G 59/20 6946-4J  
 59/68 6946-4J  
 G 02 F 1/133 1 2 5 8205-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑯ 発明の名称 封着用光硬化性樹脂組成物

⑰ 特 願 昭59-198279

⑱ 出 願 昭59(1984)9月21日

⑲ 発 明 者 山 瀬 幸 雄 市原市有秋台東2丁目4  
 ⑲ 発 明 者 高 橋 栄 治 市原市有秋台東2丁目4  
 ⑲ 発 明 者 津 田 秀 雄 我孫子市中峠3825-10  
 ⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 伊藤 晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

封着用光硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ブタジエンホモポリマーまたはブタジエン  
 コポリマーを主鎖骨格となし、分子末端  
 および／または側鎖にエポキシ基を1分子中  
 に少なくとも平均1.5個以上有する樹脂

(B) 脂環型エポキシ樹脂、ビスフェノールA  
 型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキ  
 シ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂および水  
 素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂から  
 なる群より選択された1種または2種以上の  
 エポキシ樹脂

(C) 光感知性芳香族オニウム塩

(D) 増感剤

を必須成分として含有してなることを特徴とす  
 る封着用光硬化性樹脂組成物。

(2) 増感剤が多核芳香族化合物、多核複素環式  
 化合物およびこれらの誘導体からなる群より選

択された1種または2種以上の混合物である3  
 20～500nmの紫外、可視領域に吸収を有す  
 る特許請求の範囲第1項記載の封着用光硬化性  
 樹脂組成物。

(3) (A)、(B)、(C)および(D)成分の配合において、  
 (A)と(B)成分との配合比率は(A)成分が10～70  
 重量部、(B)成分が90～30重量部であり、(A)  
 と(B)成分との総量100重量部に対し、(C)成分  
 が0.1～5重量部、(D)成分が0.001～0.5重量  
 部である特許請求の範囲第1項記載の封着用光  
 硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、封着用光硬化性樹脂組成物に関す  
 る。さらに詳しくは、液晶セルの製造において2  
 枚の基板をはり合せると同時にセル周辺を封止し、  
 および液晶を注入するために形成される液晶注入口  
 を液晶注入後に封止密着するための接着性、封  
 止性、耐冷熱サイクル性および液晶適性に優れた  
 封着用光硬化性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

一般に表示装置に利用される液晶セルは、2枚のガラスまたはプラスチック製基板を有機系のエポキシ樹脂、無機系のフリットガラスなどの周辺封着剤により、所定の間隙を保ってはり合せることにより形成される。

樹脂による封着法の代表的な例としては、スクリーン印刷により封着剤を基板にセル外周を形成するように塗布し、スペーサーを挟んで他の基板をはり合せた後、封着剤を硬化する方法がある。この際セルの一部にセル形成後、液晶を注入するために注入口として小孔が開けられており、セル中に液晶が注入された後に封着剤で封止して気密性を保てるようにしている。

従来、これらの周辺封着剤としては、1液または2液型のエポキシ系熱硬化性樹脂組成物が用いられてきた。例えばこうした先行技術文献として特公昭58-22060号公報が挙げられるが、この封着剤の組成物類が液晶に溶出するために液晶配向の異常、液晶の劣化が多々発生した。

る。

光ラジカル型の先行技術文献として特開昭54-153651号、特開昭58-44420号公報が挙げられるが、これらアクリルまたはメタクリル単量体の重合では、重合時の体積減により内部応力が発生しこのため接着性が不十分となり液晶セルに外圧がかかると樹脂封着部が剥離し、内部の液晶が外部へ突出してしまう。また耐冷熱サイクルによりガラスと封着剤の接着破壊が生じ、セル中の液晶が漏洩するなどの問題があった。また、周辺封着剤および注入口封止剤に共通して硬化物が十分な接着力を持っている場合でも、封止性の一つであるバリアー性の不足から樹脂硬化物を通じて空気がセル中に入り液晶セル中に気泡を生じてしまうなどの問題があった。

一方、光カチオン型の先行技術文献として特公昭52-14277号、特公昭52-14278号、特公昭52-14297号公報などが挙げられ、これらの中に組成物の一成分として高分子量状重合可能なエポキシ樹脂が記載されているが、一

また高温で、かつ長時間の樹脂硬化工程を必要とするため、硬化収縮による微少のクラックが封着剤や基板材料に生ずるなどの品質管理面あるいはライン化が難しいなどの生産性の面で大きな問題を残していた。

一方、液晶注入口封止剤の場合には液晶に接して硬化し、かつ接層しなければならず、また液晶の劣化を防ぐために高温加熱ができない。

従って、封着剤の硬化は低温で長時間を要することになり、そのため封着剤組成物類の液晶中への溶出による配向異常、硬化不良などが発生し品質、品質管理、生産面でやはり大きな問題となっていた。

このような問題点解決のため、光硬化性封着剤の適用が種々検討されてきた。こうした光硬化樹脂系は、不飽和二重結合含有単量体の存在下、光ラジカル開始剤を紫外線で照射し、ラジカル重合を行う光ラジカル型と芳香族オニウム塩を重合開始剤として使用し、紫外線照射によりエポキシ樹脂をカチオン重合させる光カチオン型に大別でき

一般的に使用されているエポキシ樹脂と総称される樹脂全てが芳香族オニウム塩の配合で硬化可能となるものではないことが本発明者らによって確認された。例えば、可撓性エポキシ樹脂として知られるポリエチレングリコールジグリシジルエーテルおよび耐熱性エポキシ樹脂として知られるp-キシリレンジアミンテトラグリシジルアミンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂は、他の硬化方法、例えば酸無水物またはジシアングアミドなどのエポキシ硬化剤を配合し加熱することにより硬化物を与えるが、芳香族オニウム塩を配合して紫外線を照射しても硬化物は得られなかった。

また、前記先行技術文献の実施例に記載された組成物を液晶注入口封止剤として使用した場合、硬化物のガラス転位点Tgが低くバリアー性が不足し、または硬化物の耐冷熱サイクル性が低く、液晶セル内部に気泡が発生した。またこれら視覚的な異常をきたさない組成物においても経時的に液晶駆動電流値が増大する欠点を有していた。

さらに、この光カチオン型では紫外線による硬

化の進行が光ラジカル型に比べて遅く、この組成物を液晶注入孔封止剤として使用した場合、内部硬化性の不良から、液晶との接触界面で液晶への溶出が起き、液晶配向を乱し、また液晶駆動電流値が増大する欠点を有していた。

このため、周辺封着剤としての性能を備えた光硬化性樹脂組成物は皆無であり、また注入口封止剤としての光硬化性組成物は、その性能的に極めて低水準であり、短時間での硬化性と、優れた接着性と耐熱サイクル性、ガスバリアー性などの封止性、および低溶出性などの液晶適性を兼持した光硬化性封着剤の開発が渴望されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は前述した従来の熱硬化型および光硬化型、周辺および注入口、封着剤の諸欠点を解消したもので、強靱な接着強度を有し、かつ優れた封着および封止性、耐熱熱サイクル性を有する高品質の液晶セルを従来の製造工程よりも簡略に、しかも短時間に製造できる封着用光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

分子末端および／または側鎖にエポキシ基を1分子中に少なくとも平均15個以上有する樹脂の(A)成分、脂環型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂および水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂からなる群より選択された1種または2種以上のエポキシ樹脂の(B)成分、光感知性芳香族オニウム塩の(C)成分および320～500nmの紫外、可視領域に吸収を有する多核芳香族化合物、多核複素環式化合物およびこれらの誘導体からなる群より選ばれた1種または2種以上の増感剤(D)成分を必須の成分として含有してなる封着用光硬化性樹脂組成物で、活性エネルギー線の照射によって迅速に硬化する封着用光硬化性樹脂組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる(A)成分のブタジエンホモポリマーまたはブタジエンコポリマーを主鎖骨格となし、分子末端および／または側鎖にエポキシ基を1分子中に少なくとも平均15個以上有する樹脂

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前述した点に鑑みて鋭意検討を重ねた結果、芳香族オニウム塩をエポキシ樹脂のカチオン重合開始剤として使用する系において、長時間の液晶との接触により液晶に影響を与えない原料樹脂を見い出すと同時に上述の芳香族オニウム塩によるエポキシの光カチオン重合系に増感剤を加えることにより従来のオニウム塩のみの場合に比べて硬化速度が速く、内部硬化性が良好な組成物が得られることを見い出した。さらに増感剤を加えた組成物系においては、最適硬化物を与えるオニウム塩添加量が増感剤を加えない場合より減少することを見い出した。この結果増感剤を加えた組成物を光照射して得た硬化物は開始剤(芳香族オニウム塩)に起因する溶出成分が少く、長時間の液晶セル處分試験において良好な耐湿、耐熱経時性を有することを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ブタジエンホモポリマーまたはブタジエンコポリマーを主鎖骨格となし、

とは、

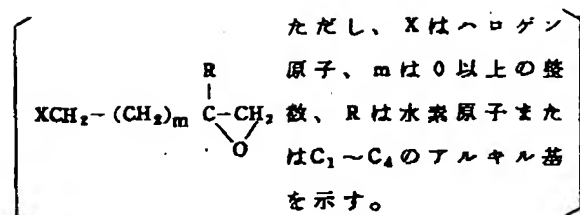
a) ブタジエンホモポリマーまたはブタジエンコポリマー(以下ブタジエン系ポリマーと略記する)を有機過酸化物で処理し構成単位中の二重結合をエポキシ化して得られたエポキシ化ポリブタジエン、

例えば、1,2-ポリブタジエンを過酢酸で処理して得られるエポキシ化ポリブタジエンBF-1000、BF-2000(アデカアークス樹脂商品名)などが挙げられる。

b) 重合時のテロメリ化によって分子末端にエポキシ基を導入された末端エポキシ化ブタジエン系ポリマー、

例えば、ブタジエン単独あるいはこれと共重合性を有するペンタジエン、ヘキサジエン、イソブレンなどの他のモノマー類の混合物をナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属触媒の存在下で低温においてリビングアニオン重合を行って得られる反応中間体(リビングポリマー)を、一般式





で示されるハロゲン化アルキレンオキサイド、例えば、エピクロヒドリンで処理し、重合体鎖末端にエポキシ基を導入して得られた末端エポキシ化ブタジエン系ポリマー。

c) 分子中にカルボキシル基を有するブタジエン系ポリマーとエポキシ樹脂とをエステル化反応して得られるポリブタジエン変性エポキシ樹脂、

例えば、特開昭55-137125号公報記載の方法で得られた日本曹達㈱の商品名エポキシ EPB-12、同EPB-13、同EPB-14、同EPB-17、同EPB-25、同EPB-27、同EPB-42、同EPB-44；

東都化成㈱の商品名エポトートYR-102、同YR-207；エーシーアール㈱の商品名ACRエポキ

チバガイギー社の商品名CY-179、同CY-178、同CY-180、同CY-175；

チッソ㈱の商品名CX-221、同CX-289、同CX-206、同CX-301、同CX-313；

ダイセル㈱の商品名セロキサイド-2021

Ⅱ) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、例えば、

油化シェルエポキシ㈱の商品名エビコート 827、同828、同834、同836、同1001、同1004、同1007；

チバガイギー社の商品名アラルグイドCY252、同CY250、同CY260、同CY280、同6071、同6084、同6097；

ダウ・ケミカル社の商品名DER330、同331、同337、同661、同664；

大日本インキ化学工業㈱の商品名エビクロン 800、同1010、同1000、同3010；

東都化成㈱の商品名エポトートYD-128、同YD-134、同YD-8125

Ⅲ) ビスフェノールF型樹脂、例えば、

油化シェルエポキシ㈱の商品名エビコート

シR-1309、同X-1363、同X-1374などが使用可能である。前記の各種の1分子中に15個以上のエポキシ基を有するブタジエン系ポリマー(A)成分は、単独あるいは2種以上の混合系で使用される。この1分子中に15個以上のエポキシ基を有するブタジエン系ポリマー(A)成分の使用量は(A)と(B)成分の総量に対して、10~70重量多になるように配合され、好ましくは20~60重量多である。(A)成分の上記最大限度の70重量多を越えると、組成物中の可撓性成分の量が過大となり硬化物のT<sub>g</sub>が著しく低下しバリアー性が不足する。一方、上記最少限度の10重量多より少ない場合には逆に応力緩和成分の低下から硬化時に硬化物にクラックが発生したり、被着体界面での接着不良を起こすため好ましくない。

本発明で用いられる(B)成分のエポキシ樹脂とは、

Ⅰ) 脂環型エポキシ樹脂、例えば、

ユニオンカーバイドカンパニー(U.C.C.)

の商品名ERL-4221、同4289、同4206、同4234、同4205、同4299、UVR-6100；

807；

東都化成㈱の商品名エポトートYDF-170；

大日本インキ工業㈱の商品名エビクロン830、同831

Ⅳ) ノボラック型エポキシ樹脂、例えば、

油化シェルエポキシ㈱の商品名エビコート

152、同154；

ダウ・ケミカル社の商品名DEN-431、同438、同439；

チバガイギー社の商品名EPN-1138、ECN-1235；

大日本インキ化学㈱の商品名エビクロンN-740、同N-680、同N-695、同N-565、同N-577

Ⅴ) 水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル樹脂、例えば、

旭電化工業㈱の商品名アデカレジンEP-40

80などが使用できる。これら(B)成分の各種エポキシ樹脂は単独で使用してもよく、または2種以上の混合系で使用してもよい。このエポキシ樹脂

(四)成分の使用量は、(A)と(四)成分との総量に対して、90～30重量多になるように配合され、好ましくは80～40重量多である。エポキシ樹脂は硬度の大きなT<sub>g</sub>の高い硬化物を与え、また芳香族オニウム塩による硬化に際し、硬化性が特に優れており短時間で硬化が行われるが、硬化物がもろく耐熱衝撃性に劣るなどの欠点を持つために上述の使用量範囲が設定される。

本発明に用いられる(四)成分の光感知性芳香族オニウム塩としては、特公昭52-14277号公報に示される第Ⅳa族元素の芳香族オニウム塩、特公昭52-14278号公報に示されるⅣa族元素の芳香族オニウム塩および特公昭52-14279号公報に示される第Ⅴa族元素の芳香族オニウム塩が使用できる。

さらに具体的には、例えば、

テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、

ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、

本発明に用いられる(四)成分の増感剤とは、320～500nmの紫外、可視領域に吸収を有する多核芳香族化合物、多核複素環式化合物およびこれらの誘導体であり、これらの増感剤は単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。

この増感剤としては、例えば

多核芳香族化合物として

ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ナフタセン、ペリレン、ペンタセンなど；

多核複素環式化合物として

キノリン、フタラジン、キノキサリン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、フェノチアジンなど；

誘導体として上記化合物に

ヒドロキシ、メトキシ、アミノ、ニトロ、クロロ、ブロモなどの置換基を単独または複数個、または2種以上の複数個を導入した化合物などが例示される。

増感剤(四)成分の使用量は(A)と(四)成分の総量100重量部に対して0.001～0.5重量部である。

テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなどが使用可能である。

これらオニウム塩は紫外線などの活性エネルギー線の照射によりルイス酸を放出しこれがエポキシのカチオン重合を開始させるものである。光感知性芳香族オニウム塩(四)成分の使用量は(A)と(四)成分との総量100重量部に対し、0.1～5重量部であり、好ましくは0.5～4重量部である。オニウム塩の添加が0.1重量部未満の場合、活性エネルギー線による硬化が不足し、硬化物のT<sub>g</sub>が低くバリアー性が不足する。また硬化物中の低分子物が液晶に溶出し液晶の配向を不良とする。一方、添加が範囲の上限5重量部より多い場合、芳香族オニウム塩の分解物が液晶中に徐々に溶出し、液晶の駆動電流値を増大させる傾向にある。(A)と(四)との成分の混合物に対して上記の芳香族オニウム塩の相溶性が不足する場合はオニウム塩を適当な溶剤、例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、セロソルブ類に溶解して用いることができる。

増感剤の上記最大限度0.5重量部を超えると硬化物からの増感剤の溶出が大となり液晶セル形成後に液晶の配向不良が生ずる場合がある。また硬化に際しては、むしろ硬化性が不良となる傾向がある。一方、上記最少限度の0.001重量部より少ない場合には増感剤添加効果すなわち硬化性の改良および硬化物の特性向上効果などが顕著ではない。

本発明に係る樹脂組成物には、芳香族オニウム塩の充分分解によって生ずるラジカルのラジカル重合開始能力を利用して光カチオン重合、光ラジカル重合併用系による硬化を行わせるためにアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体を本発明の効果を損わない範囲内で使用することができる。このアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのジアクリレートまたはジメタクリレート（以下、アクリレートまたはメタクリレートを(メタ)アクリレートと略記する）、ポリプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、1,3-

ブチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ブトキシ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートの如き分子内に1個以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が使用できる。これらの各種アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体は単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。このアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体の使用量は(A)と固成分の総量100重量部に対して40重量部以

下である。

反応性希釈剤の配合量は本発明の目的である接着性、液晶適性を損わない範囲で使用されるが、好ましくは(A)と固成分との総量100重量部に対して20重量部以内である。

また本発明に係る樹脂組成物には、物性の改質あるいは用途などの必要に応じて種々の改質添加剤を配合することができる。

例えば、液晶セル間に適当な間隔を保持させるための粒状または針状のスペーサー；シリカおよびガラスビーズなどのフィラー；接着性および耐湿性を向上させるためのシリコン系あるいはチタネート系、その他のカップリング剤；スクリーン印刷性を付与するためのアエロジル、ベントンのような触媒；フッ素化合物などのレベリング剤；水酸化アルミニウム、水酸化バリウムなどの体質顔料；さらに石油樹脂、ロジン、ナイロン、アクリル樹脂などの改良高分子物質を配合することもできる。

本発明に係る樹脂組成物を硬化させるには、波

内である。

本発明に係る樹脂組成物には、特に液晶セル周辺封着剤として使用する場合にスクリーン印刷の作業性を向上させる目的で溶剤を使用することが可能であるが、この溶剤としては、ケトン系、エステル系、エーテル系、脂肪族または芳香族炭化水素あるいは塩素系炭化水素に属する各種溶剤類でスクリーンの乳剤をおかさないものが用いられる。

溶剤の使用量は組成物中に含まれる重量比が、好ましくは20重量%以内である。本発明に係る樹脂組成物には、組成物の粘度を低下させるため、または反応性を調整するために分子中にエポキシ基を1個以上有する反応性希釈剤を配合することができる。ここで言う反応性希釈剤としては、例えばブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリセリングリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシ

ドール長300~500nmの紫外線および可視光線が有効である。この線源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプアルゴンガスレーザーが例示される。

他の硬化に使用可能な活性エネルギー線としてX線、電子線などが挙げられる。また、本組成物は活性エネルギー線の照射のみでも十分硬化し目的にかなり特性を示すが、照射後に加温チャンバ中に放置することにより、さらに良好な特性を得ることができる。

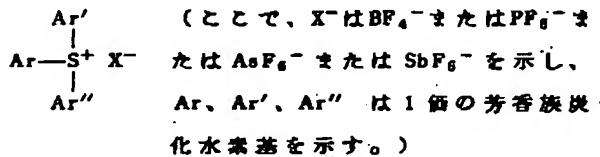
この温度範囲としては、50~80℃で2~20時間が例示される。

なお、本発明による封着用光硬化性樹脂組成物は、接着性、耐冷熱サイクル性、可撓性、などに優れており、かつ速硬化性であるために液晶セルの封止剤として使用されるのみでなく、他にガラス、プラスチックなどの光透過性のある材質との接着剤としても用いることもできる。例えば、カメラレンズ、眼鏡用レンズ、その他の光学レンズ、ステレオ文字板、化粧合せガラス、自動車用合せ

ガラス、断熱積層ガラス、広告用フィルム、印刷植字板などの接着、ダイボンディングリード線の接続または仮止め、プリント回路板搭載チップ部品の仮止め、電子回路の保護コーティング、部品の表面保護、レーザーディスク関連の接着、型取り用樹脂、小型部品のシール、ポッティング、コイル端部の接着への応用も可能であり、液晶セルの封着用光硬化性樹脂組成物の使用に限定されるものでない。

#### 〔作用〕

光カチオン開始剤である芳香族オニウム塩の開始機構は次の式に示すものであり、例えばスルホニウム塩の場合を例示する。

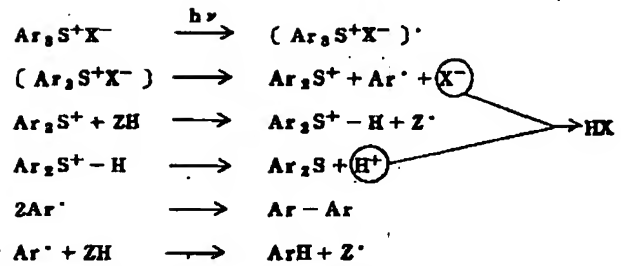


の照射ではカチオン重合を開始しなかった。またこれら $\lambda_{\text{max}}$ における芳香族オニウム塩の分子吸光係数は20000程度と諸光源の波長におけるエネルギー分布を考慮した場合大きな値であった。

この理由から本組成物の主たる用途の一つである液晶セル形成用封着剤としては、セル透明板としてソーダガラスが使用される場合が多く、300nm以下の光を大部分吸収するソーダガラスを透過して組成物の硬化を行うために長時間の光照射が必要であった。

また、主たる用途の一つである液晶注入口封止剤としては、場合によっては1mm厚程度の肉盛りを要求されるために前述のものの大きさから組成物内部での光の減衰が大きく、従って内部におけるカチオン重合の活性種の発生量が少なかった。従って内部硬化性が不良であったり、これを改良するために耐液晶性を低下させることを承知の上で芳香族オニウム塩を増加させるなど根本的に感光性を向上させる改良が求められていた。

感光性樹脂ではその感光波長域を拡大する目的



芳香族オニウム塩は光の照射によって分解し、式中のHXで示したカチオン重合能力を有するプロトン酸を放出する。この光分解反応は、式中 $\text{Ar}_2\text{S}^+$ で例示したカチオン部の紫外光、可視光の吸収により生起する。しかしながらこのカチオン部はJ. V. Crivelloらの報告: "Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition" 17, 頁977-999 (1979) によって示されるように通常300nm以下の紫外短波長に最大吸収波長(吸光ピーク頂点の波長以下 $\lambda_{\text{max}}$ と称す。単一化合物に複数個ある場合がある。)を有する。

このため光硬化に多く利用される光源である水銀灯の輝線: i線(365nm)やg線(436nm)および近年利用が検討されているアルゴンレーザ

で増感剤(photosensitizer)を使用することが知られている。これらの多くはラジカルの関与する重合系であるが、光カチオン重合においても有効性が認められるという知見がS. P. Pappasら: "Photographic Science and Engineering" 23, (3), 頁140, (1979) および米国特許第4069054号に示されている。

本発明者らはこうしたエポキシ光カチオン重合系における増感剤添加効果をさらに検討した結果前載の先行技術文献における硬化性の改善、感光波長域の長波長方向への拡大は認められるものの米国特許第4069054号に必須の成分として挙げられた「カチオン重合可能な単量体」を用いた組成物の全てが液晶セル封着剤として適性を有するものではないことが本発明者らの硬化物のバリアー性に関する検討からわかってきた。またこうした文献に例示された芳香族オニウム塩および増感剤の重量組成が液晶セル封着剤として適性を有するものではないことが本発明者らの硬化物からの溶出成分に関する検討から明らかになってきた。

一方、こうした増感剤添加の有効性は単に前述の硬化性、感光波長域の拡大のみならず組成物内部における光開始剤の有効利用の点から光開始剤に起因する硬化物からの溶出成分を低減し、液晶セル處待試験において良好な耐湿、耐熱経時性を示すという点からも有効である。

本発明者らはエポキシ光カチオン系の種々の硬化物からの溶出挙動と液晶セル處待試験における液晶セル駆動電流値の経時的变化を検討した結果、液晶との接触によって液晶に影響を与えない原料樹脂を選定した場合、液晶セル駆動電流値の経時的増加は開始剤として使用した芳香族オニウム塩およびその光分解物の量に依存することをつきとめた。また増感剤添加系では増感剤の添加量が過大の場合、増感剤の溶出が認められるが実際の液晶セル處待試験においては初期にわずかに液晶の配向不良が見られるものの液晶セル駆動電流値の経時的増加はないことがわかった。これは多核芳香族化合物、多核複素環式化合物およびこれらの誘導体は液晶との構造の類似性から一時的に液晶

の配向を乱すものの分子量の大きさ、またその極性が低いことから液晶中においてほとんどイオン電導に寄与しないためと推測される。

本発明の組成物における増感剤添加効果は、前述の溶出の問題から前載の文献に使用されている様な単に硬化時間の短縮を調べる方法では適正条件を評価することができない。ここで本発明者らは硬化物フィルム of 動的粘弾性の温度分散を測定しこれによって得られる硬化物のTgおよび架橋点間分子量によって増感剤添加の有効性を評価した。第1図に増感剤添加量と硬化物のTgと架橋点間分子量との関係を示した。

第1図は実施例1、比較例1と同様の組成において増感剤であるベリレンの量を変化させて調製した組成物を約90 $\mu$ m厚に塗布し高圧水銀灯(80W/cm)にて照射距離10cm、照射時間3.5秒で硬化させたフィルムを動的粘弾性測定装置レオバイロンDDV-II-EA(東洋ポールドウィン製)によって周波数35Hz、動的偏位 $\pm 0.025$ mm、昇温速度2 $^{\circ}$ C/minで動的粘弾性の温度分散を測

定しこれより得たTgおよび架橋点間分子量(Mc)をプロットしたものである。

尚Tgは便宜的に損失弾性率( $E''$ )のピーク温度を用い架橋点間分子量はゴム弾性理論から求めた。第1図から増感剤の添加により、Tgは上昇し架橋点間分子量(Mc)は低下する。相方の曲線は極大を持ち増感剤の添加量がさらに増加するとTgは徐々に低下しMcは増加する。

このことから、増感剤の添加は硬化物特性を向上させる効果があることは明らかである。また増感剤の過剰の添加は硬化物特性を低下させることから増感剤の使用量には適切な範囲があることが明らかである。

#### (実施例)

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものでない。なお、例中の部は重量部である。

#### 実施例1

アニオンリビング法により製造された分子量約1500の1,2-ポリブタジエンを過酢酸によって

処理して得られた本発明の(A)成分に該当するエポキシオキシラン酸素含量7.7%のエポキシ化1,2-ポリブタジエンBF-1000(アデカア-ガス協の商品名)50部と(B)成分に該当する脂環型エポキシ樹脂ERL-4299(U.C.C社商品名)50部をよく混合する次いで(C)成分のヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム(プロビレンカーボネート50%溶液)1部、増感剤(D)成分のベリレンを次に示す量で添加し、よく混練して本発明の液晶注入口封止用途の本発明の封着用光硬化性樹脂組成物〔1-A〕～〔1-F〕を得た。

ベリレン添加量(部)	組 成 物
$5 \times 10^{-3}$	〔1-A〕
$1 \times 10^{-2}$	〔1-B〕
$5 \times 10^{-2}$	〔1-C〕
$1 \times 10^{-1}$	〔1-D〕
$2 \times 10^{-1}$	〔1-E〕
$4 \times 10^{-1}$	〔1-F〕

#### 実施例2

アニオンリビング法により製造された分子末端

にカルボキシル基を有する1,2-ポリブタジエンとエポキシ樹脂を反応して得られた本発明中(A)成分に該当するポリブタジエン変性エポキシ樹脂 NISSO エポキシ EPB-27 (日本曹達株式会社商品名) 30部と(B)成分に該当する脂環型エポキシ樹脂セロキサイド-2021 (ダイセル化学株式会社商品名) 70部をよく混合する。次いで(C)成分のテトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム (プロビレンカーボネート50%溶液) 5部、増感剤(D)成分のアントラセンを次に示す量で添加し、よく混練して本発明の液晶注入口封止用途の本発明の封着用光硬化性樹脂組成物〔2-A〕～〔2-D〕を得た。

アントラセン添加量 (部)	組 成 物
$5 \times 10^{-3}$	〔2-A〕
$1 \times 10^{-2}$	〔2-B〕
$5 \times 10^{-2}$	〔2-C〕
$1 \times 10^{-1}$	〔2-D〕

#### 実施例 3

1,2-ジフェニルベンゼン46部を溶解したテ

線した後、スペーサーとして直径5mm、長さ15～30mmのガラス単繊維 (住田光学硝子製作所製) 2部を混合して液晶セル周辺封着用途の封着用光硬化性樹脂組成物〔3〕を得た。

#### 実施例 4

分子末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリルコポリマーである Hycar CTBN 1300×13 50部とビスフェノールA型エポキシ樹脂エポトート YD-8125 50部とを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込み管、温度計を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら130℃で4時間反応せしめて酸価0.6のポリブタジエン変性エポキシ樹脂を得た。次に、該ポリブタジエン変性エポキシ樹脂50部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のエピコート807 (油化シェルエポキシ株式会社商品名) 50部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート5部を加えてよく混合し、次いでヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルホスホニウム (プロビレンカーボネート50%溶液) 2部、増感剤の1-メトキ

トラヒドロフラン5000部にナトリウム分散体46部を加えて-60℃に保持し、これにブタジエン886部を2時間かけて滴下し、滴下終了後さらに-60℃で1時間保った。次いで、これにエピクロルヒドリン185部を滴下してよく混合した。このものを等容の水で2回洗った後、テトラヒドロフランを減圧にて留去して数平均分子量1370、エポキシオキシラン酸素含量率20.1%の本発明中(A)成分に該当する末端エポキシ化ポリブタジエンを得た。次に、該末端エポキシ化ポリブタジエン30部と(B)成分に該当するビスフェノールA型エポキシ樹脂エポトート YD-8125 (東都化成株式会社商品名) 50部、同じく(B)成分に該当するノボラック型エポキシ樹脂 EOCN 103 (日本化薬株式会社商品名) 20部、およびトリメチロールプロパントリアクリレート15部をよく混合する。次いで、(C)成分のテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム3部、(D)成分のフェノチアジン0.05部およびアエロジルφ380 (日本アエロジル株式会社の商品名) 12部を加え混合し、三本ペイントローラーでよく混

練し、4-ニトロナフタレン0.005部、エポキシシランカップリング剤 KBM-403 (信越シリコン株式会社商品名) 1部、アエロジルφ380 14部を加えて三本ペイントローラーでよく混練した後、スペーサーのガラス単繊維 (前出) 3部を混合して液晶セル周辺封着用途の封着用光硬化性樹脂組成物〔4〕を得た。

#### 比較例 1

実施例1の組成から増感剤ベリレンのみを除いた組成をとりよく混練して本発明特許請求の範囲を逸脱した液晶注入口封止用途の組成物〔5〕を得た。

#### 比較例 2

実施例2の組成から増感剤アントラセンのみを除いた組成をとりよく混練して本発明特許請求の範囲を逸脱した組成物〔6〕を得た。

#### 比較例 3

N,N'-テトラグリシジルp-フェニレンジアミンであるアラルダイト MY-720 (チバガイギー社商品名) 100部とテトラフルオロホウ酸トリフ

エニルフェナシルホスホニウム（プロピレンカーボネート50%溶液）5部、増感剤ベリレン0.05部をよく混合して組成物(7)を得た。

#### 比較例 4

ユニオンカーバイドカンパニー（U.C.C.）の光エポキシ重合に關する技術資料底49654記載の方法と同様に脂環族エポキシ樹脂 UVR-6100（U.C.C.社商品名）60部と可撓性付与エポキシ樹脂 UVR-6351（U.C.C.社商品名）40部、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム（プロピレンカーボネート50%溶液50%）4部、フェノチアジン0.1部、アエロジル<sup>®</sup>380 12部、KBM-403 1部を混合し三本ペイントローラーでよく混練した後、スプレーのガラス単繊維（前出）2部を混合して周辺封着用途の組成物(8)を得た。

以上の実施例1~4、比較例1~4で得られた〔1-A〕~〔1-F〕、〔2-A〕~〔2-D〕、〔3〕~〔8〕の各組成物を用いて硬化特性、および液晶セル封着特性を次の方法で測定した。

によるTgおよび架橋点間分子量を第1表に示した。

#### <液晶セル封着特性測定>

常法によりイオン拡散防止処理、電極形成および配向処理を行ったガラス板（厚さ0.55mm）にスクリーン印刷により実施例3、4および比較例4で得られた〔3〕、〔4〕、〔8〕の樹脂組成物をセル外周の形に塗布した。次に先に用いた同じ処理ガラス板を上に乗せて圧着した。これを圧着状態のまま高圧水銀ランプ（80W/cm）を用いて10cmの距離から所定時間光照射し樹脂組成物を硬化させた。（一部の試料については光照射後60℃×1時間のアフターキュアを実施）次に、真空法により液晶を封入し、実施例1、2および比較例2で得られた〔1-B〕、〔2-A〕および〔6〕の樹脂組成物を使用して液晶注入口を封止し、高圧水銀ランプ（80W/cm）を用いて10cmの距離から所定時間光照射し樹脂組成物を硬化させて液晶セルを作製した。次いで、このよう作製して得られた液晶セルの各試料A~Hについて封止性、高湿および高温高湿耐久性、液晶セル駆動電

#### <硬化特性測定>

実施例1および比較例1で得られた硬化性組成物〔1-A〕~〔1-F〕および〔5〕をJIS-G3303ブリキ板上に6ml/2ドクターブレードを用いて塗布し、高圧水銀ランプ（80W/cm）を用いて10cmの距離から3.5秒間光照射を行い硬化塗膜を得、これらのはくりフィルムを動的粘弾性測定装置レオバイブロンDDV-B-EAによって変位士0.025mm、周波数3.5Hz、昇温速度2℃/minで粘弾性を測定し、その結果得られたTgおよび架橋点間分子量を第1図に示した。また〔1-B〕の温度分散図を第2図に示した。

実施例2および比較例2で得られた硬化性組成物〔2-A〕~〔2-D〕および〔6〕から前記方法でTgおよび架橋点間分子量を求めて第3図に示した。また、実施例1~実施例4および比較例1~4で得られた〔1-B〕、〔2-A〕、〔3〕~〔8〕の硬化性樹脂組成物の特性および高圧水銀ランプ（80W/cm）、距離10cmで所定時間光照射して硬化を行った塗膜の鉛筆硬度、粘弾性測定

流値変化率、耐冷熱サイクル性などの性能試験を行いその結果を第2表に示した。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂組成物系	(1-B)	(2-A)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
ポットライフ (室温)	30日 以上	30日 以上	30日 以上	30日 以上	30日 以上	30日 以上		30日 以上
スクリーン印刷性	—	—	良好	良好	—	—	—	良好
硬化時間 <sup>1)</sup> (秒)	20	25	40	30	35	45	80秒で 硬化せず	30
鉛筆硬度	5H	6H以上	4H	6H	5H	6H以上		H
T <sub>g</sub> <sup>2)</sup> (℃)	90	79	70	105	78	75		45
架橋点分子量 <sup>2)</sup>	310	313	720	410	475	472		520
厚膜硬化性 <sup>3)</sup> (1mm厚)	○	○	○	○	△	×	60秒で 硬化せず	○
長波長硬化性 <sup>4)</sup> (1mm厚)	○	○	○	○	×	×	60秒で 硬化せず	○

〔注〕 1) 高圧水銀ランプ(80W/cm)、距離10cmによる光照射時間

2) 動的粘弾性の測定による

3) プリキ板上に組成物を1mm厚に塗布し上記硬化条件で光照射した場合の内部硬化性

○: 完全硬化 △: 流動性はないが軟い ×: 流動性あり

4) 390nmにおけるカット率50%のフィルターを介して、上記条件で光照射した場合の内部硬化性  
評価は3)に同じ

第 2 表

液 晶 セ ル 試 料		本 発 明 例					比 較 例		
		A	B	C	D	E	F	G	H
試 料 作 製 条 件	周辺封着剤樹脂組成物系	(4)	(4)	(4)	(3)	(3)	(4)	(8)	(8)
	硬化時間 <sup>1)</sup> (秒)	30	30	30	40	40	30	30	30
	80℃×1時間 フタージャー有無	無	有	無	無	有	無	無	有
	注入口封止剤樹脂 組成物系	(1-B)	(1-B)	(2-A)	(1-B)	(2-A)	(6)	(1-B)	(6)
	硬化時間 <sup>1)</sup> (秒)	20	20	25	20	25	45	20	45
性 能 試 験 結 果	注入口封止性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	高電圧耐久性 (80℃×400時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向 不良	液晶配向 不良
	高電圧高圧耐久性 (80℃、90%RH×400時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向 不良	液晶配向 不良
	高電圧高圧経時後の液晶 セル駆動電圧値変化率 (%) (80℃、90%RH×400時間)	87	49	81	140	88	92	970	920
	耐冷熱サイクル性 (-40～80℃、30サイクル)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶腐蝕	液晶腐蝕

〔注〕 1) 高圧水銀ランプ(80W/cm)、距離10cmによる紫外線照射時間

2) 電圧値変化率(%) =  $\frac{I_A - I_B}{I_0} \times 100$ I<sub>0</sub>: 液晶セル初期電圧値I<sub>A</sub>: 80℃、90%RH×400時間後の液晶セル電圧値



## 〔発明の効果〕

本発明で得られた封着用光硬化性樹脂組成物は、第1表、第1図および第3図で示されたように従来技術のエポキシ光カチオン系と比較して良好な硬化性および $T_g$ の高さを有する。また、光硬化に有効に利用される光波長域は長波長に拡大される。

また、第2表で示されたように液晶セル周辺封着剤および注入口封止剤として極めて優れた接着性、封着性および耐冷熱サイクル性を有することから液晶セル製造工程の省力化に寄与することは明確である。

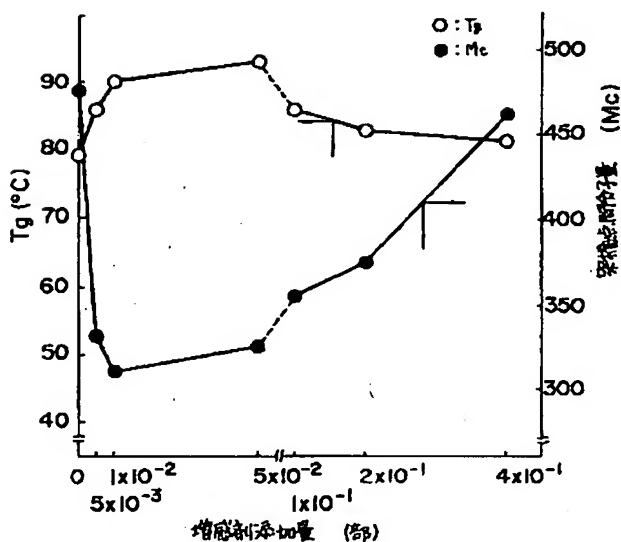
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は〔1-A〕～〔1-F〕および〔5〕の組成物の光硬化フィルムの粘弾性測定から得た $T_g$ と架橋点間分子量( $M_c$ )を増感剤添加量に対してプロットした図である。

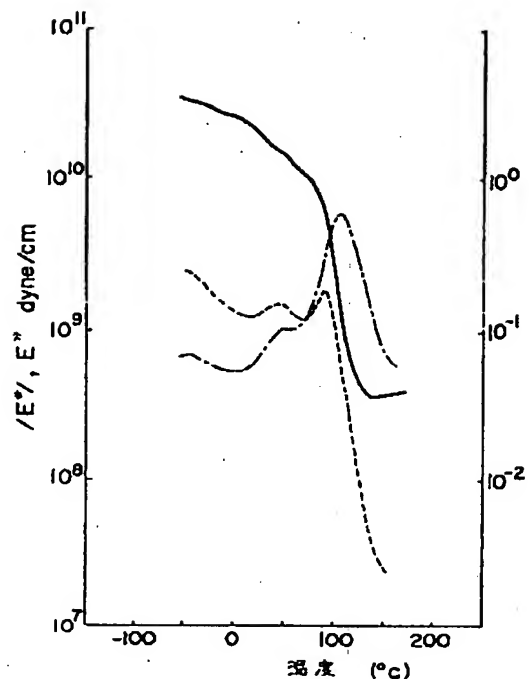
第2図は〔1-B〕組成物の硬化フィルムの動的粘弾性の温度分散図である。

ここで実線は $E'$ 、破線は $E''$ 、点線は $\tan \delta$ を示す。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

